

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-047289

(43)Date of publication of application : 16.03.1984

(51)Int.Cl.

C09K 11/465

// C09K 11/24

H01J 29/20

(21)Application number : 57-158048 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 13.09.1982 (72)Inventor : UMEMOTO CHIYUKI  
TAKAHASHI KENJI

## (54) FLUOPHOR AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a fluophor which has a high intensity of accelerated phosphorescence and is suitable for use in X-ray photography, etc., by adding a specified hexafluoro compd. to a mixture of raw materials for fluophor such as BaF<sub>2</sub> and EuBr<sub>3</sub>, followed by calcination of the mixture.

B a F X : y E u

I

CONSTITUTION: BaF<sub>2</sub>, BaBr<sub>2</sub> and EuBr<sub>3</sub> are weighed in the relative ratios corresponding stoichiometrically to formula I (where X is halogen; y is 0W0.1) and are pulverized. A hexafluoro compd. selected from among univalent or divalent metal salts of hexafluorosilicic acid, hexafluorotitanic acid and hexafluorozirconic acid is blended into the mixed raw material for fluophor in an amount of 10-6W0.1mol per gram atom of barium contained in the mixture and the mixture is calcined to produce a divalent Eu-actvitated barium halide

B a F X . x A : y E u

II

fluophor of formula II(where A is the calcined hexafluoro compd.).

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—47289

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 11/465  
// C 09 K 11/24  
H 01 J 29/20

識別記号

庁内整理番号  
7215—4H  
7215—4H  
6680—5C

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月16日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

## ⑭ 蛍光体およびその製造法

⑯ 特 願 昭57—158048

⑰ 出 願 昭57(1982)9月13日

⑱ 発 明 者 梅本千之  
神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
8番地富士写真フイルム株式会  
社内

⑲ 発 明 者 高橋健治

神奈川県足柄上郡開成町宮台79  
8番地富士写真フイルム株式会  
社内

⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社  
南足柄市中沼210番地

㉑ 代 理 人 弁理士 柳川泰男

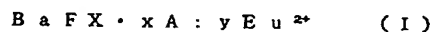
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

蛍光体およびその製造法

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 組成式 (I) :



(ただし、Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；Aは、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロチタン酸およびヘキサフルオロジルコニウム酸の一価もしくは二価金属の塩からなるヘキサフルオロ化合物群より選ばれる少なくとも一種の化合物の塩成物であり；そして、xは、 $10^{-2} \leq x \leq 0.1$ の範囲の数値、yは、 $0 < y \leq 0.1$ の範囲の数値である)

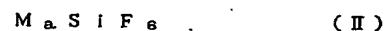
で表わされる二価のユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体。

2. 組成式 (I) におけるxおよびyが、それぞれ、 $10^{-2} \leq x \leq 10^{-1}$ 、および、 $10^{-2} \leq y \leq 10^{-1}$ の範囲の数値であることを特徴とする特

許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

3. 一価もしくは二価金属の塩を構成する金属が、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、およびMnからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

## 4. 組成式 (I) におけるAが、組成式 (II)



(ただし、aは2もしくは1で、a=2のときは、Mは、Li、Na、K、Rb、およびCsからなる群から選ばれるアルカリ金属を表わし、また、a=1のときは、Mは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、およびMnからなる群から選ばれる二価金属を表わす)

で表わされる金属塩のうちの少なくとも一種の塩成物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

5. 組成式 (II) におけるMaのaが2で、Mが、Li、Na、K、Rb、およびCsからなる群から選ばれるアルカリ金属であることを特徴と

する特許請求の範囲第4項記載の蛍光体。

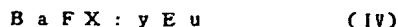
6. 組成式 (I) におけるAが、組成式 (II)



(ただし、Qは、ZrもしくはTiで、Mは、Li、Na、K、Rb、およびCsからなる群から選ばれるアルカリ金属である)

で表わされる金属塩のうちの少なくとも一種の焼成物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光体。

7. 化学量論的に組成式 (IV) :



(ただし、Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして、yは、 $0 < y \leq 0.1$  の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように混合された蛍光体原料混合物に、

ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロチタン酸およびヘキサフルオロジルコニウム酸の一価もしくは二価金属の塩からなるヘキサフルオロ化合

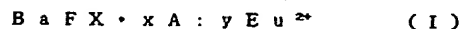
3

ある。

二価のユーロピウムで賦活した弗化ハロゲン化バリウム蛍光体は、X線などの放射線に対する吸収効率がよく、またX線などの放射線で励起すると390nm付近に発光極大を有する近紫外発光(瞬時発光)を示すので、医療診断を目的とするX線撮影等の医療用放射線撮影および物質の非破壊検査を目的とする工業用放射線撮影などにおいて用いられる放射線増感スクリーン用の蛍光体として使用することができることが知られていた。さらに、近年になって、二価のユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体は、X線などの放射線の照射を受けるとそのエネルギーの一部を吸収して蓄積し、そののち450~800nmの波長領域の電磁波の照射を受けると近紫外発光を示すこと、すなわち、該蛍光体は輝光を示すことが見出されている。このような理由により、二価のユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体は、近年において、たとえば、特開昭55-12429号公報に開示されているような蛍光体

物群より選ばれる少なくとも一種の化合物を、上記蛍光体原料混合物に含まれるバリウム1グラム原子当りxモル(ただし、xは、 $10^{-4} \leq x \leq 0.1$  の範囲の数値)混合し、

次いで、得られた混合物を焼成することを特徴とする組成式 (I) :



(ただし、X、x、およびyの定義は前述と同じであり；そして、Aは、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロチタン酸およびヘキサフルオロジルコニウム酸の一価もしくは二価金属の塩からなるヘキサフルオロ化合物群より選ばれる少なくとも一種の化合物の焼成物である)

で表わされる二価のユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体の製造法。

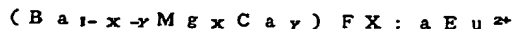
### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、蛍光体およびその製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二価のユーロピウムにより賦活されている弗化ハロゲン化バリウム蛍光体およびその製造法に関するもので

4

の輝光性を利用する放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネル用の蛍光体として非常に注目され、多くの研究が行なわれている。

たとえば、特開昭55-12143号公報は、二価のユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体において、母体を構成するバリウムの一部を、他の特定のアルカリ土類金属で置換した放射線像変換パネル用の蛍光体を開示している。該公報によれば、その組成式は、



で表わされる。

ところで、輝光性蛍光体を医療診断を目的とするX線写真撮影などの放射線写真撮影用の放射線像変換パネルに用いる場合には、人体の被曝線量を軽減させ、あるいはのちの電気的処理を容易にさせる必要から、その輝光の輝度は、できる

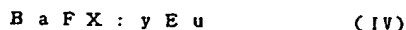
限り高いことが望まれる。また同様に、蛍光体を、瞬時発光を利用する放射線増感紙（増感スクリーン）に用いる場合においても、人体の被曝線量を極力少なくするために、その蛍光体は、瞬時発光の輝度ができる限り高いことが望まれる。従って、放射線像変換パネルあるいは放射線増感紙に使用される蛍光体については、それぞれの用途において、輝度発光の輝度あるいは瞬時発光の輝度を可能な限り向上させる技術の開発が望まれている。ただし、放射線の照射対象が特に人体である場合には、瞬時発光の輝度あるいは輝度発光の輝度の向上の程度は必ずしも飛躍的である必要はなく、その程度が大幅でなくとも、発光輝度の実質的な向上は、人体に与える影響を考えると大きな意味があるといえる。

本発明は、上記のような理由から、X線などの放射線を照射したのち450～800nmの波長領域の電磁波で励起した時の、輝度発光輝度の向上した二価のユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体、およびその製造法を提供すること

7

で表わされる二価のユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体である。

そして、上記の組成式（I）で表わされる二価のユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体は、化学量論的に組成式（IV）：



（ただし、Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして、yは、 $0 < y \leq 0.1$ の範囲の数値である）

に対応する相対比となるように混合された蛍光体原料混合物に、

ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロチタン酸およびヘキサフルオロジルコニウム酸の一価もしくは二価金属の塩からなるヘキサフルオロ化合物群より選ばれる少なくとも一種の化合物を、上記蛍光体原料混合物に含まれるバリウム1グラム原子当りxモル（ただし、 $10^{-4} \leq x \leq 0.1$ の範囲の数値）混合し、

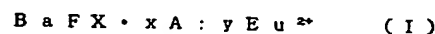
次いで、得られた混合物を焼成することを特徴

を目的とするものである。

また、本発明は、X線などの放射線で励起した時の瞬時発光輝度の向上した二価のユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体、およびその製造法を提供することもその目的とするものである。

上記の目的は、本発明の蛍光体およびその製造法により達成することができる。

すなわち、本発明が提供する蛍光体は、組成式（I）：



（ただし、Xは、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；Aは、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロチタン酸およびヘキサフルオロジルコニウム酸の一価もしくは二価金属の塩からなるヘキサフルオロ化合物群より選ばれる少なくとも一種の化合物の焼成物であり；そして、xは、 $10^{-4} \leq x \leq 0.1$ の範囲の数値、yは、 $0 < y \leq 0.1$ の範囲の数値である）

8

とする本発明の製造法により達成することができる。

組成式（I）を有する本発明の二価のユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体に、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち、その蛍光体を450～800nmの波長領域の電磁波で励起すると、従来より知られている二価のユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体を用いて同様な操作を行なった場合に比較して、明らかに強い輝度発光を示す。

また、組成式（I）を有する本発明の二価のユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体に、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射すると、従来公知の二価のユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体を用いて同様な操作を行なった場合に比較して、さらに高輝度の近紫外発光（瞬時発光）を示す。

次に、本発明を詳しく説明する。

本発明の二価のユーロビウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体は、たとえば、次に記載するよ

うな製造法により製造することができる。

まず、蛍光体原料として、

- 1)  $BaF_2$  (弗化バリウム)、
  - 2)  $BaCl_2$ 、 $BaBr_2$ 、および  $BaI_2$  からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン化バリウム、
  - 3)  $EuCl_3$ 、 $EuBr_3$ 、および  $EuI_3$  からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲン化ユーロピウム、および、
  - 4) ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロチタン酸およびヘキサフルオロジルコニウム酸の一価もしくは二価金属の塩からなるヘキサフルオロ化合物群より選ばれる少なくとも一種の化合物、
- を用意する。

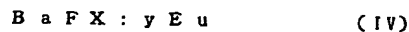
上記4)のヘキサフルオロ化合物を構成する金属は、その安定性、得られる蛍光体の発光領域において吸収および発光を起こさないなどの点から、元素周期率表のⅠa族の第2～6周期に属するアルカリ金属、Ⅱa族の第3～6周期に属するア

11

ルカリ金属、 $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$ 、および  $Cs$  からなる群から選ばれるアルカリ金属である)

で表わされる化合物であることも好ましい。

蛍光体の製造に際しては、まず、上記1)の弗化バリウム、2)のハロゲン化バリウム、および、3)のハロゲン化ユーロピウムを、化学量論的に組成式(Ⅳ)：



(ただし、 $X$ は、 $Cl$ 、 $Br$ 、および  $I$  からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして、 $y$ は、 $0 < y \leq 0.1$ の範囲の数値である)

に対応する相対比となるように秤量混合する。この混合操作は懸濁液の状態で行なう。その後、この蛍光体原料混合物の懸濁液から水分を除去して固体状の乾燥混合物を得る。この水分の除去操作は、常温もしくはあまり高くない温度(たとえば、 $200^\circ C$ 以下)にて、減圧乾燥、真空乾燥、あるいはその両方により行なうのが好ましい。次に、得られた乾燥混合物を乳鉢などを用いて微細

ルカリ土類金属および亜鉛、マンガなどであることが好ましい。

また、上記のヘキサフルオロ化合物は、組成式(Ⅱ)：



(ただし、 $a$ は2もしくは1で、 $a=2$ のときは、 $M$ は、 $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$ 、および  $Cs$  からなる群から選ばれるアルカリ金属を表わし、また、 $a=1$ のときは、 $M$ は、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、 $Zn$ および  $Mn$  からなる群から選ばれる二価金属を表わす)

で表わされる化合物であることが好ましい。

さらに、上記の組成式(Ⅱ)における  $Ma$  の  $a$  が2で、 $M$ が、 $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$ 、および  $Cs$  からなる群から選ばれるアルカリ金属であることが特に好ましい。

あるいは、上記のヘキサフルオロ化合物は、組成式(Ⅲ)：



(ただし、 $Q$ は  $Zr$  もしくは  $Ti$  で、 $M$ は、 $Li$

12

に粉碎した後、その粉碎物に、上記4)のヘキサフルオロ化合物を、上記乾燥混合物に含まれるバリウム1グラム原子当り  $x$  モル(ただし、 $x$ は、 $10^{-2} \leq x \leq 0.1$ の範囲の数値)添加し、十分に混合してヘキサフルオロ化合物含有蛍光体原料混合物を得る。

本発明の蛍光体においては、 $X$ 線などの放射線で照射した時の輝度発光あるいは瞬時発光の輝度の点から、上記の  $x$  および  $y$  はそれぞれ、 $10^{-2} \leq x \leq 10^{-1}$ 、および、 $10^{-2} \leq y \leq 10^{-1}$ の範囲にあるのが特に好ましい。

次に、上記のようにして得られた蛍光体原料混合物を石英ボート、アルミナルツボ、石英ルツボなどの耐熱性容器に充填し、電気炉中で焼成を行なう。焼成温度は  $600 \sim 1000^\circ C$  が適当である。焼成時間は蛍光体原料混合物の充填量および焼成温度などによっても異なるが、一般には0.5～12時間が適当である。焼成雰囲気としては、少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、あるいは、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気

などの弱還元性の雰囲気を利用する。すなわち、その弱還元性の雰囲気によって、焼成過程において三価のユーロピウムを二価のユーロピウムに還元する。

なお、上記の焼成条件で蛍光体原料の混合物を一度焼成した後、その焼成物を電気炉から取り出して放冷後粉碎し、そののちにその焼成物粉末を再び耐熱性容器に充填して電気炉に入れ再焼成を行なってもよい。再焼成の際の焼成温度は500～800℃、そして、焼成時間は0.5～12時間が適当である。再焼成における焼成雰囲気としては、上記の弱還元性雰囲気のほかに、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気などの中性雰囲気を利用することができる。

最後に、焼成処理を終えた焼成物を微細に粉碎し、粉末状の本発明の蛍光体を得る。なお、得られた粉末状の蛍光体については、必要に応じて、さらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

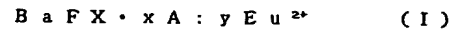
15

$BaFBr \cdot xA : 0.001 Eu^{2+}$  (ただし、Aは $Na_2SiF_6$ の焼成物である) で表わされる蛍光体に、管電圧80KVのX線を照射したのち、He-Neレーザー光(波長632.8nm)で励起した時の輝度と、蛍光体中のヘキサフルオロケイ酸ナトリウム焼成物の含有量(x値: 蛍光体原料に添加したヘキサフルオロケイ酸ナトリウムの添加量に対応)との関係を示すものである。

第1図から明らかなように、二価のユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体は、ヘキサフルオロケイ酸ナトリウムを一定の範囲内で添加することによって輝度が増大する。そして、その含有量(x値)がおよそ3.3×10<sup>-3</sup>(蛍光体中のバリウム1グラム原子あたりのヘキサフルオロケイ酸ナトリウムの添加モル量)の時に輝度は最大となるが、含有量が0.1を超えると輝度は、逆に低下する。このような傾向は、組成式(I)のAを、前述の他のヘキサフルオロ化合物の焼成物に変えた場合についても同

17

以上に説明した製造法によって製造される二価のユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体は、組成式(I)：



(ただし、X、x、およびyの定義は前述と同じであり；そして、Aは、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロチタン酸およびヘキサフルオロジルコニウム酸の一価もしくは二価金属の塩からなるヘキサフルオロ化合物群より選ばれる少なくとも一種の化合物の焼成物である)

で表わされるものである。

上記の組成式(I)で表わされる本発明の蛍光体におけるxの値、すなわち、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロチタン酸およびヘキサフルオロジルコニウム酸の一価もしくは二価金属の塩からなるヘキサフルオロ化合物群より選ばれる少なくとも一種の化合物の焼成物の含有量と、本発明の蛍光体の発光輝度との関係は、たとえば、第1図のグラフに示すような関係にある。

第1図は、本発明の蛍光体の一例である組成式

16

様に現われる。また第1図は、本発明の蛍光体の一例の、輝度発光におけるx値と発光輝度との関係を示すものであるが、このような傾向は、本発明の蛍光体の、瞬時発光におけるx値と発光輝度との関係についても同様に現われる。

以上述べたように、本発明の蛍光体は、X線などの放射線を照射した後に、450～800nmの波長領域の電磁波を照射した時の輝度発光の輝度が、従来の二価のユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体に比較して明らかに増大するものである。また、本発明の蛍光体は、従来の二価のユーロピウム賦活弗化ハロゲン化バリウム蛍光体に比較して、X線などの放射線で照射した時の瞬時発光の輝度についても増大する。

従って、本発明の蛍光体は、特に放射線像変換パネル用の蛍光体として、あるいは、放射線増感用の蛍光体としても非常に有用である。

次に本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を限定するものではない。

18

## 〔実施例1〕

弗化バリウム ( $\text{BaF}_2$ ) 175.34 g、臭化バリウム ( $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 333.18 g、および臭化ユーロピウム ( $\text{EuBr}_3$ ) 0.783 g を蒸留水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 500 cc に添加し、混合して懸濁液とした。この懸濁液を60℃で3時間減圧乾燥した後、さらに150℃で3時間の真空乾燥を行なった。その乾燥物を乳鉢を用いて微細に粉碎した後、その粉碎物にヘキサフルオロケイ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) 1.24 g を添加し混合して、均一な混合物とした。

次に、得られた蛍光体原料混合物をアルミナルツボに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、一酸化炭素を含む二酸化炭素雰囲気中にて900℃の温度で1.5時間かけて行なった。焼成が完了したのち、焼成物を炉外に取り出して冷却した。得られた焼成物を粉碎して、粉末状の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 3.3 \times 10^{-3} \text{A} ; 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ; ただし、Aは $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ の焼成物である) を得た。

19

添加し混合して、均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 9.9 \times 10^{-3} \text{A} ; 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ; ただし、Aは $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ の焼成物である) を得た。

## 〔実施例4〕

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉碎を行ない、その粉碎物にヘキサフルオロケイ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) 37.61 g を添加し混合して、均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 0.1 \text{A} ; 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ; ただし、Aは $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ の焼成物である) を得た。

## 〔比較例1〕

成物である) を得た。

## 〔実施例2〕

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉碎を行ない、その粉碎物にヘキサフルオロケイ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) 0.124 g を添加し混合して、均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 3.3 \times 10^{-3} \text{A} ; 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ; ただし、Aは $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ の焼成物である) を得た。

## 〔実施例3〕

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉碎を行ない、その粉碎物にヘキサフルオロケイ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) 3.72 g を

20

それぞれ実施例1に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉碎を行ない、粉碎物を得た。

上記の蛍光体原料混合物(粉碎物)を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ) を得た。

次に、実施例1～4および比較例1で得られた各々の蛍光体に、管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光(波長632.8nm)で励起して、それら蛍光体の輝度測定した。

その結果を第1表に示す。

第1表

	x	相対発光輝度
実施例1	$3.3 \times 10^{-3}$	180
実施例2	$3.3 \times 10^{-4}$	105

実施例 3	9.9 × 10 <sup>-3</sup>	163
実施例 4	0.1	103
<hr/>		
比較例 1	0	100

## 〔実施例 5〕

弗化バリウム ( $\text{BaF}_2$ ) 175.34 g、臭化バリウム ( $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 333.18 g、および臭化ユーロピウム ( $\text{EuBr}_3$ ) 0.783 g を蒸留水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 500 cc に添加し、混合して懸濁液とした。この懸濁液を 60℃ で 3 時間減圧乾燥した後、さらに 150℃ で 3 時間の真空乾燥を行なった。その乾燥物を乳鉢を用いて微細に粉碎した後、その粉碎物にヘキサフルオロケイ酸カルシウム ( $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 1.44 g を添加し混合して、均一な混合物とした。

次に、得られた蛍光体原料混合物をアルミナルツボに充填し、これを高温電気炉に入れて焼成を行なった。焼成は、一酸化炭素を含む二酸化炭素

23

価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 3.3 \times 10^{-3} \text{A} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ; ただし、A は  $\text{CaSiF}_6$  の焼成物である) を得た。

## 〔実施例 7〕

それぞれ実施例 5 に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉碎を行ない、その粉碎物にヘキサフルオロケイ酸カルシウム ( $\text{CaSiF}_6$ ) 4.32 g を添加し混合して、均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例 5 の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 9.9 \times 10^{-3} \text{A} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ; ただし、A は  $\text{CaSiF}_6$  の焼成物である) を得た。

次に、実施例 5、6、7 で得られた蛍光体に、管電圧 80 K V の X 線を照射したのち、He-Ne レーザー光 (波長 632.8 nm) で励起し

雰囲気中にて 900℃ の温度で 1.5 時間かけて行なった。焼成が完了した後、焼成物を炉外に取り出して冷却した。得られた焼成物を粉碎した後、その焼成物粉末を再びアルミナルツボに充填し、窒素雰囲気中にて 600℃ の温度で 1 時間の焼成 (二次焼成) を行なった。二次焼成が完了した後、焼成物を冷却し、これを微細に粉碎して、粉末状の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 3.3 \times 10^{-3} \text{A} : 0.001 \text{Eu}^{2+}$ ; ただし、A は  $\text{CaSiF}_6$  の焼成物である) を得た。

## 〔実施例 6〕

それぞれ実施例 5 に記載した量の、弗化バリウム、臭化バリウム、臭化ユーロピウムおよび蒸留水を用いて、同様にして懸濁液の調製、乾燥および粉碎を行ない、その粉碎物にヘキサフルオロケイ酸カルシウム ( $\text{CaSiF}_6$ ) 0.144 g を添加し混合して、均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例 5 の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二

24

価の蛍光体の輝度発光の輝度を測定した。

その結果を第 2 表に示す。また、第 2 表には、比較例 1 の蛍光体についての結果も併記した。

第 2 表

	x	相対発光輝度
実施例 5	3.3 × 10 <sup>-3</sup>	110
実施例 6	3.3 × 10 <sup>-4</sup>	105
実施例 7	9.9 × 10 <sup>-3</sup>	127
<hr/>		
比較例 1	0	100

## 〔実施例 8〕

弗化バリウム ( $\text{BaF}_2$ ) 175.34 g、臭化バリウム ( $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 333.18 g、および臭化ユーロピウム ( $\text{EuBr}_3$ ) 0.783 g を蒸留水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 500 cc に添加し、混合して懸濁液とした。この懸濁液を 60℃ で 3 時間減圧乾燥した後、さらに 150℃ で 3 時



第3表

	x	相対発光輝度
実施例8	$3.3 \times 10^{-3}$	120
比較例1	0	100

## 〔実施例9〕

弗化バリウム ( $\text{BaF}_2$ ) 175.34g、臭化バリウム ( $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 333.18g、および臭化ユーロピウム ( $\text{EuBr}_3$ ) 0.783gを蒸留水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 500ccに添加し、混合して懸濁液とした。この懸濁液を60℃で3時間減圧乾燥した後、さらに150℃で3時間の真空乾燥を行なった。その乾燥物を乳鉢を用いて微細に粉碎した後、その粉碎物にヘキサフルオロジルコニウム酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$ ) 1.66gを添加し混合して、均一な混合物とした。

28

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体の一例の組成式  $\text{BaFBr} \cdot x\text{A} : 0.001\text{Eu}^{2+}$  (ただし、Aは  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  の焼成物である) で表わされる蛍光体におけるヘキサフルオロケイ酸ナトリウム焼成物の含有量 (x値) と、管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光 (波長632.8nm) で励起した時の輝度発光の輝度との間の典型的な関係を示す図である。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社  
代理人 弁理士 柳川泰男

間の真空乾燥を行なった。その乾燥物を乳鉢を用いて微細に粉碎した後、その粉碎物にヘキサフルオロチタン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{TiF}_6$ ) 1.37gを添加し混合して、均一な混合物とした。

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 3.3 \times 10^{-3}\text{A} : 0.001\text{Eu}^{2+}$ ; ただし、Aは  $\text{Na}_2\text{TiF}_6$  の焼成物である) を得た。

次に、実施例8で得られた蛍光体に、管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光 (波長632.8nm) で励起して、その蛍光体の輝度発光の輝度を測定した。

その結果を第3表に示す。また、第3表には、比較例1の蛍光体についての結果も併記した。

27

上記の蛍光体原料混合物を用い、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ( $\text{BaFBr} \cdot 3.3 \times 10^{-3}\text{A} : 0.001\text{Eu}^{2+}$ ; ただし、Aは  $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$  の焼成物である) を得た。

次に、実施例9で得られた蛍光体に、管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光 (波長632.8nm) で励起して、その蛍光体の輝度発光の輝度を測定した。

その結果を第4表に示す。また、第4表には、比較例1の蛍光体についての結果も併記した。

第4表

	x	相対発光輝度
実施例9	$3.3 \times 10^{-3}$	140
比較例1	0	100

29

30

